

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02196466  
NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 62-113366 A]  
PUBLISHED: May 25, 1987 (19870525)  
INVENTOR(s): YAMAURA JUNICHI  
TOYOGUCHI YOSHINORI  
MATSUI TORU  
APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 60-252164 [JP 85252164]  
FILED: November 11, 1985 (19851111)  
INTL CLASS: [4] H01M-010/40; H01M-004/40; H01M-004/48  
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 551, Vol. 11, No. 325, Pg. 60,  
October 22, 1987 (19871022)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To improve a cycle characteristic, by forming a battery with a nonaqueous electrolyte inclusive of an alkali mettalic ion, a positive electrode using  $\text{Cr}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 8)$ , and a negative electrode using an alloy containing lead, tin, etc., in the specified composition of cadmium, zinc or the like.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte inclusive of a lithic ion, a positive electrode making  $\text{Cr}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 8)$  the main component, and a negative electrode using an alloy which makes at least one selected from a group of cadmium and zinc into an essential component with composition of more than 10wt% and less than 80wt%, and containing one of lead, tin or the like as the other component are all combined together whereby a nonaqueous electrolytic secondary battery is formed up. And, a component of the negative electrode is regulated whereby metallic lithium separated and a solvent being used for the electrolyte cause a chemical reaction and thereby such a possibility that the positive electrode is deteriorated is checked. Therefore, using inexpensive  $\text{Cr}(\text{sub } 3)\text{O}(\text{sub } 8)$  for the positive electrode, a problem on dendrite of the negative electrode is solvent, thus improvement in cycle characteristic is well promotable.

*This Page Blank (uspto)*

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007185475

WPI Acc No: 1987-182484/198726

**Non-aq.-electrolyte secondary battery - has trichromiumoctaoxide anode,  
and cadmium or zinc alloy cathode contg., lead etc. NoAbstract Dwg 5/5**

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62113366	A	19870525	JP 85252164	A	19851111	198726 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85252164 A 19851111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62113366	A		3		

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SECONDARY; BATTERY; TRI; CHROMIUM;  
OCTA; OXIDE; ANODE; CADMIUM; ZINC; ALLOY; CATHODE; CONTAIN; LEAD;  
NOABSTRACT

Index Terms/Additional Words: TIN; BISMUTH; INDIUM; ALUMINIUM

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/40; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01X; X16-E01



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-113366

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月25日

H 01 M 10/40  
4/40  
4/48

8424-5H

2117-5H

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水電解質二次電池

⑯ 特 願 昭60-252164

⑰ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑱ 発 明 者	山 浦 純 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	豊 口 吉 徳	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 発 明 者	松 井 徹	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水電解質二次電池

## 2. 特許請求の範囲

アルカリ金属イオンを含む非水電解質と、正極と、充電により非水電解質中のアルカリ金属イオンを吸蔵し、放電により電解質中に放出する負極を具備し、前記正極は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主成分とし、前記負極はカドミウム、亜鉛の群から選ばれた少くとも1つを10重量%以上、80重量%以下の組成で必須成分とし、他の成分として、鉛、スズ、ビスマス、インジウム、アルミニウムの群から選ばれた少くとも1つからなる合金を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、エネルギー密度の大きい、非水電解質二次電池に関するものである。

## 従来の技術

従来より、アルカリ金属として、リチウムを用

いたリチウム二次電池が高エネルギー密度の電池になることが予測され、種々の電池系が研究されて来た。例えば負極にリチウム、正極に二硫化チタン、電解質に  $\text{LiASF}_6$  を溶解した2-メチルテトラヒドロフランを用いた電池系が知られている。

## 発明が解決しようとする問題点

二硫化チタンからなる正極を用いた二次電池の平均放電電圧は1.9Vと低く、さらに、二硫化チタンが高価であるという欠点を持っている。

この問題を解決する方法として、正極に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いることが考えられた。例えば、負極に金属リチウム、正極に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、電解質に過塩素酸リチウム(以後  $\text{LiClO}_4$  と略す)を溶解したプロピレンカーボネート(以後  $\text{PC}$  と略す)を用いたものである。しかし、この二次電池では、サイクル特性に問題があった。当初、この二次電池のサイクル特性の悪さは負極に原因があると考えられた。すなわち、リチウムを充電するとデンドライト状にリチウムが析出する。このために短絡の原因となったり、充電効率の低下の原因となって、サイク

ル特性が低下するというものであった。

この負極の問題を解決するため、負極に鉛を使用することが提案された(特開昭57-141869号公報)。すなわち、充電により負極の鉛は鉛-リチウム合金を作り、この鉛-リチウム合金中のリチウムは放電により、電解質中に溶解すると言った原理にもとづくものである。充電により、負極の鉛はリチウムと合金を作るが、リチウム量が多くなると負極は微粉化してしまい、形状の観点より不適当なものであるが、充電量を小さくすなわち、浅い充電を行って、サイクル特性を良くしようとするものである。これにより、リチウム/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 二次電池のサイクル特性は向上したが十分なものではなかった。すなわち、負極のサイクル特性は向上したが、正極の劣化が起こったからである。しかも後述するように、正極が劣化を起こす原因は、負極にあるため、負極の改良を必要とするものであった。

問題点を解決するための手段

本発明は、リチウムイオンなどのアルカリ金属

群が化学反応を起こし、この反応生成物、例えば二酸化炭素が、電解質中を拡散し、正極に吸着または反応し、このために正極のサイクル特性が低下すると考えた。

この問題を解決するには、電解質と負極との反応を抑制する必要がある。本発明者らは、種々の負極を検討した結果、負極はカドミウム、亜鉛の群から選ばれた少くとも1つを10重量%以上、80重量%以下の組成で必須成分とし、他の成分として、鉛、スズ、ビスマス、インジウム、アルミニウムの群から選ばれた少くとも1つからなる合金を用いることが好しく、これによって電解質と負極との反応生成物の発生を抑制できることを見出した。

#### 実施例

##### <実施例1>

正極活物質である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のサイクルに伴う充放電特性の劣化を第5図に示した電気化学セルを用いて検討した。第5図中1は、25℃で5時間加熱した $\text{Cr}_2\text{O}_3$  70重量%、導電剤としてのアセ

イオンを含む非水電解質と、正極活物質としての $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と、充電により非水電解質中のアルカリ金属イオンを吸蔵し、放電によりアルカリ金属イオンとして、電解質中に放出する負極として、カドミウム、亜鉛の群から選ばれた少くとも1つを10重量%以上、80重量%以下の組成で必須成分とし、他の成分として、鉛、スズ、ビスマス、インジウム、アルミニウムの群から選ばれた少くとも1つからなる合金を用いたものである。これによりサイクル特性の良好な、かつ高電圧の二次電池を得ることができる。

#### 作用

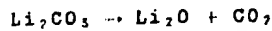
先に記したように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を正極とする非水電解質二次電池では、負極のデンドライトの問題を解消しても、正極で劣化が起こり、サイクル特性は悪いものであった。

本発明者らは、実施例の項で述べるように検討し、以下のように考察した。すなわち、充放電をくり返す際に、負極で析出した金属リチウムや、リチウム鉛合金中のリチウムと電解質に用いてい

チレングラック15重量%、結着剤としてのポリ4フッ化エチレン樹脂15重量%よりなる、2cm×2cm厚さ0.7mmの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を活物質とする正極である。2はリチウム照合電極であり、3は負極である。4は液絡橋である。2cm×2cm厚さ0.5mmの負極として、金属リチウム(a)、予めリチウムと合金化させたスズ-リチウム合金(b)、予めリチウムを吸蔵させたスズ70重量%、カドミウム30重量%の合金(c)を用いた。電解液5としては1モル/lの $\text{LiClO}_4$ を溶解させたPCを用いた。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 正極を、リチウム照合電極との間で、4mAで1.5Vになるまで放電した後、4mAで25時間充電し、この充放電サイクルをくり返した。この実験では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 正極に対して、照合電極との間の電圧の規制であり、充電は時間に対する規制であることより、負極の種類にかかわらず、同一のサイクル特性の結果が得られるはずであるが、第1図に示したサイクル特性の結果より、相当負極の種類により影響されていることがわかる。なお、鉛リチウム合金を負極に用いてもbと同様

の結果となった。

この原因として、本発明者らは、負極を充電する際に、析出したリチウム、あるいは、スズ-リチウム合金中のリチウムと非水電解質中の溶媒であるPCとが反応してできる生成物が正極に拡散して行き、正極の劣化につながると考えた。PCとリチウムは反応し、一般には、炭酸リチウムが生成すると考えられている。しかし、炭酸リチウムは、PCに不溶であることより、本発明者らは、炭酸リチウムが次のように解離して、PCに可溶の炭酸ガスとなり、



これが正極に拡散したためと考えた。そこで、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の劣化が起こらない電池cの負極を用いるとともに、充放電の間中、電解液に炭酸ガスを通気して、炭酸ガスの影響を調べると、第1図のaに示すように $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 正極の劣化が現われた。これより正極の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の劣化は、負極の表面で、リチウムが電解質と反応してできる生成物によるものであることがわかる。また電解質の溶媒を

#### <実施例2>

第5図と同様のセルを用い、実施例1で述べたのと同じ正極を用い、負極に、スズ・カドミウム合金の組成を変えて、その組成の正極のサイクル特性に対する影響を調べた。負極の合金は、 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 厚さ $0.5\text{mm}$ のものをを用い、予め電気化学的に $200\text{mAh}$ 相当のリチウムを吸蔵したものを用いた。セル中の電解質は、 $10\text{cc}$ の $1\text{モル/l}$ の $\text{LiClO}_4$ を溶解したPCである。実施例1と同様の充放電試験を行い、第2サイクルの放電量の半分の放電量になるサイクル数をサイクル特性として、第2図には、スズ-カドミウム合金中のカドミウム量に対して、プロットした。これよりサイクル特性としては、カドミウム量が $10\text{重量}\%$ 以上で良好になることがわかる。またカドミウム量が $80\text{重量}\%$ を超えると、合金中へのリチウム吸蔵速度が遅くなり、上述の実験条件下では、一部金属リチウムの析出が見られた。この析出したリチウムと、電解質が反応し、正極のサイクル特性を低下させた。これより、カドミウム量は $10$

PCから、テトラヒドロフラン、ジオキソランに変えても、aやbの負極では同様な正極の劣化が起こるが、cでは起こらず、また硼フッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )を溶解したジメトキシエタンを電解質に用いた場合にも同様の結果となった。なお、第1図には、第2サイクル以降の放電量をプロットした。第1サイクルは、充電されていない $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の放電によるものであるので除外した。

以上の結果より、スズとカドミウムの合金を負極に用いることにより、充電に際して、リチウムと電解質との反応を抑制でき、正極のサイクル特性を向上することができた。

スズとカドミウムを負極に用いることにより、十分なリチウムを吸蔵しても、負極は微粉化せず、負極のサイクル特性が大幅に向上することは既に知られているが、本発明で示すように、この合金を負極に用いることにより、リチウムと電解質との反応を抑制でき、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ のように、リチウムと電解質との反応物によりサイクル特性が低下する活物質には、特に有効である。

重量 $\%$ 以上、 $80\text{重量}\%$ 以下が望ましいことがわかった。

同様に、スズの代りに、鉛、ビスマス、インジウム、アルミニウムを用いたカドミウムとの合金においても、カドミウム量が $10\text{重量}\%$ 以上、 $80\text{重量}\%$ 以下で良好なサイクル特性を得た。しかし、これら合金においても、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 正極に対する影響に差があり、最も良いのは、スズカドミウム合金、次いでビスマスカドミウム合金、鉛カドミウム合金、インジウム、鉛、アルミニウムの各カドミウム合金の順であった。

#### <実施例3>

実施例2で示した、カドミウム合金の他に、亜鉛合金においても同様な効果があった。

実施例2と同じようにして、スズ亜鉛合金に対して、亜鉛の重量 $\%$ と、正極の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の放電量が第2サイクルの半分のサイクル特性とをプロットしたものが第3図である。この場合にも、亜鉛の量が $10\text{重量}\%$ 以上、 $80\text{重量}\%$ 以下において、正極のサイクル特性が良好であることがわか

る。同様な結果が、各々、鉛、ビスマス、インジウム、アルミニウムと亜鉛の合金を負極に用いた場合に得られた。

#### ＜実施例4＞

リチウムと電解質との反応生成物により、正極 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の劣化が起こるのであるから、自己放電特性においても、本発明の、カドミウム、亜鉛を添加した合金負極は良好結果を示した。実施例1と同様の正極、負極、電解質を用いて、ボタン型電池を作った。正極の大きさは、直径17.5mm厚さ0.4mm、負極は、直径18mm厚さ0.5mmのスズカドミウム合金に、100mAh相当のリチウムを予め吸蔵させたものである。第5サイクルまで、電池電圧が1.0Vになるまで2mAで放電し、3.7Vになるまで2mAで充電した。第6サイクルの充電が終了したのち、60°Cで1ヶ月間保存した。保存後、同様の条件で放電し、第6サイクルとの放電量を比較した。第4図には、第6サイクルの放電量を第5サイクルの放電量で除した、保存率と、合金中のカドミウム量との関係を示す。この

種のサイクル特性との関係を示す図、第3図は負極にスズ亜鉛合金を用いた時の亜鉛含量と、正極のサイクル特性との関係を示す図、第4図は負極にスズカドミウム合金を用いた時のカドミウム含量と、電池の保存特性の関係を示す図、第5図は正極のサイクル特性を検討した電気化学セルの概念図である。

a……リチウム負極電池、b……スズリチウム合金負極電池、c……スズカドミウム合金負極電池、d……スズカドミウム合金負極であって電解液中に炭酸ガスを通気した電池。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

場合にも、カドミウム量が10重量%以上、80重量%以下で良好な結果を得た。

また同様な結果を、鉛、ビスマス、インジウム、アルミニウムとカドミウムの合金、鉛、スズ、ビスマス、インジウム、アルミニウムと亜鉛の合金でも得られた。

以上の実施例では、電解質に $\text{LiClO}_4$ を溶解したPCを用いたが、これ以外にも、 $\text{LiClO}_4$ を溶解したテトラヒドロフラン、ジオキソラン、 $\text{LiBF}_4$ を溶解したジメトキシエタン、アージチロラクトン及びこれらの混合溶媒においても同様な結果となった。

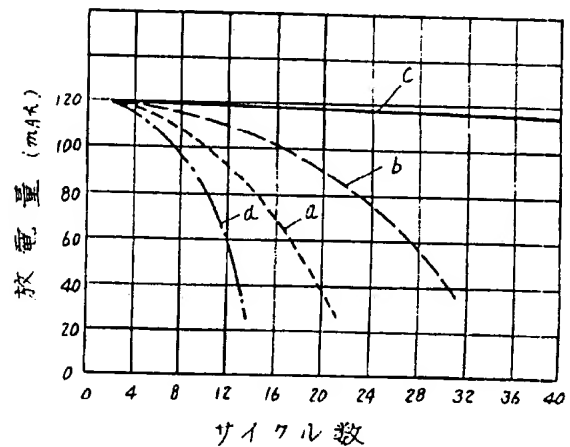
#### 発明の効果

以上のように、本発明の二次電池は、サイクル特性、自己放電特性が良好で、かつ安価なものとなり、その産業上の価値は大である。

#### 4、図面の簡単な説明

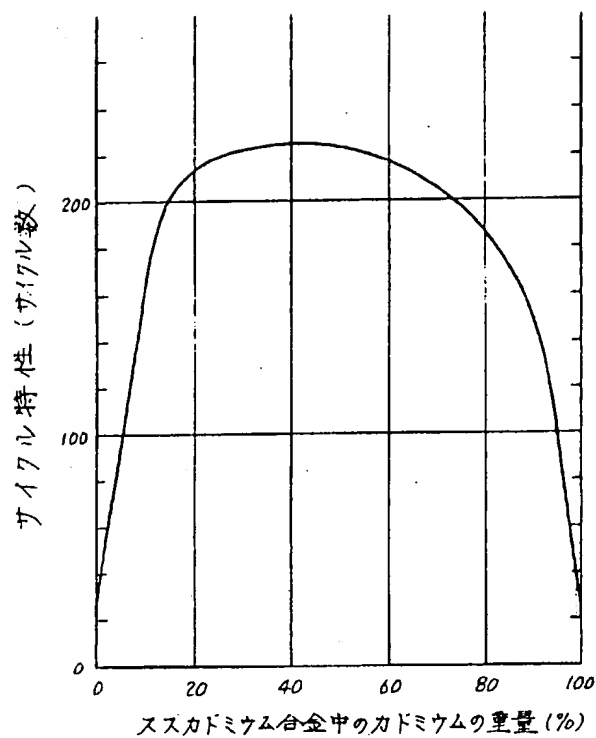
第1図は負極を変えた時の正極のサイクル数と放電量との関係を示す図、第2図は負極にスズカドミウム合金を用いた時のカドミウム含量と、正

第 1 図

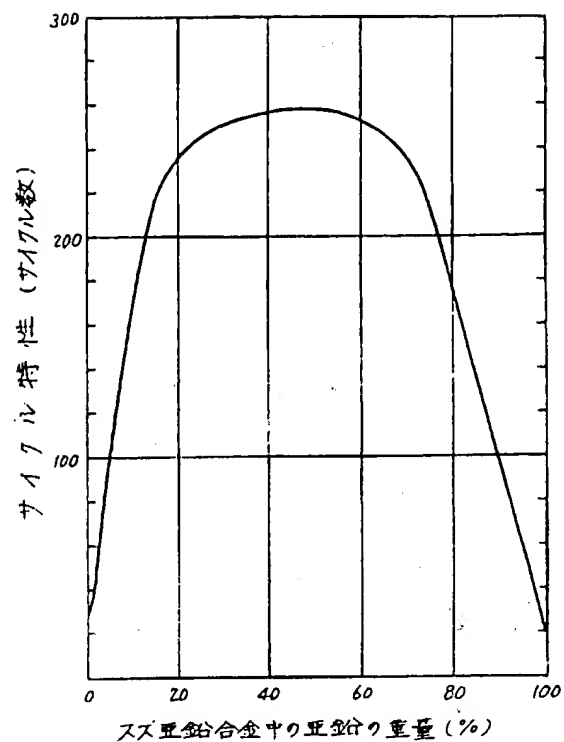




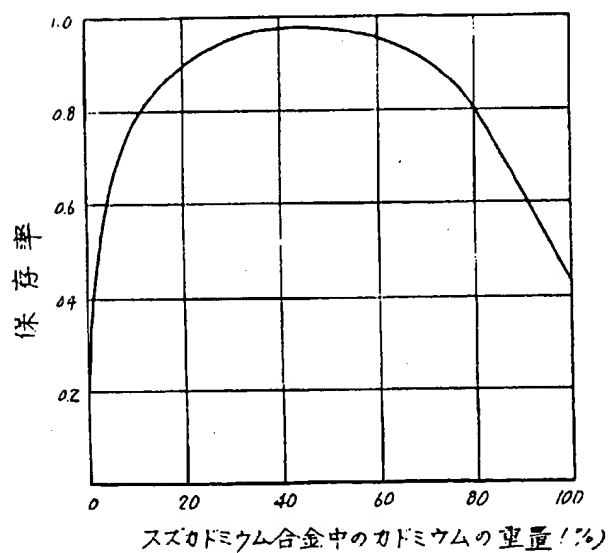
第 2 図



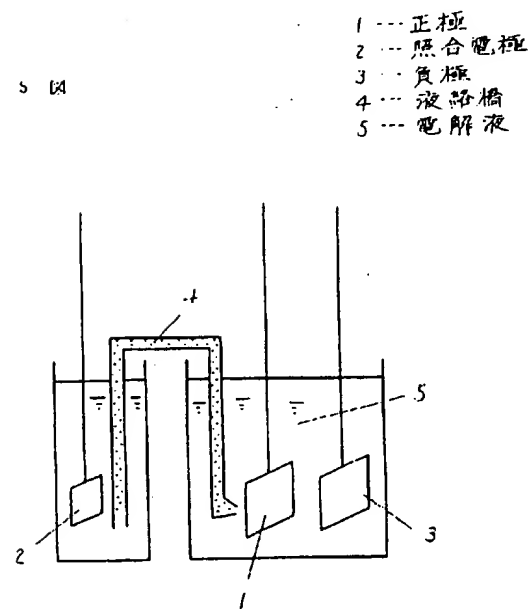
第 3 図



第 4 図



第 5 図



***This Page Blank (uspto)***